

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①1 DE 3913581 A1

⑤1 Int. Cl. 5:  
H01M 8/04  
H 01 M 8/22  
// B01D 53/14

②1 Aktenzeichen: P 39 13 581.0  
②2 Anmeldetag: 25. 4. 89  
④3 Offenlegungstag: 31. 10. 90

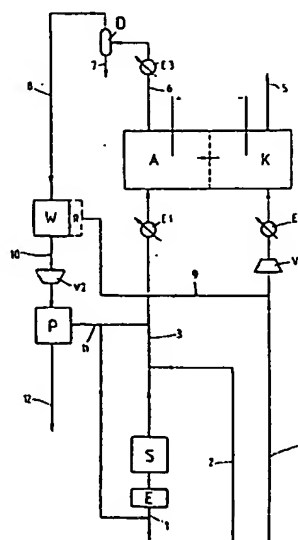
DE 3913581 A1

⑦1 Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:  
Schramm, Walter, 8000 München, DE

⑤4 Verfahren zum Betrieb von Brennstoffzellen

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wie den Typen Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) und Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) werden Wasserstoff und Sauerstoff unter Erzeugung elektrischer Energie zu Wasser umgesetzt. Dazu wird anodenseitig Wasserstoff und kathodenseitig Sauerstoff zugeführt. Da die zugeführten Gasmengen jedoch nicht vollständig umgesetzt werden, bilden sich Abgase auf Seiten der Anode wie der Kathode. Das Anodenabgas enthält unter anderem Wasserstoff und Kohlendioxid. Diese Komponenten werden aus dem Abgasstrom abgetrennt, beispielsweise mittels Wäsche und/oder Adsorptionsverfahren, und der erhaltene Wasserstoff zur Anode rezykliert. Für den Betrieb einer Anlage mit MCFC wird auch das aus dem Anodenabgas abgetrennte Kohlendioxid wiederverwendet, indem es dem Sauerstoffstrom zur Kathode zuge-mischt wird.



DE 3913581 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wobei kathodenseitig zugeführter Sauerstoff mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid an der Anode unter Gewinnung von elektrischer Energie zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt wird.

Ein Verfahren zum Betrieb von Brennstoffzellen ist aus der deutschen Anmeldung P 38 10 113 bekannt. Für die Stromerzeugung mittels Brennstoffzellen wird andererseits Wasserstoff und Kohlenmonoxid benötigt, die unter Energiegewinnung, d.h. Stromerzeugung, oxidiert werden. Im bekannten Verfahren liefert ein Steamreformer das  $H_2$ - und  $CO$ -reiche Brenngas während der Sauerstoff der Luft entstammt. Das bekannte Verfahren beschäftigt sich speziell mit der sogenannten Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), welche als Elektrolyten eine Karbonatschmelze enthält. Diesem Sauerstoffionen leitenden Elektrolyten wird kathodenseitig Kohlendioxid und Sauerstoff zugeführt, welche an der Kathode zu  $CO_3^{2-}$ -Ionen umgewandelt werden. Die durch den Elektrolyten diffundierenden  $CO_3^{2-}$ -Ionen werden an der Anode mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Der Umsatz von Wasserstoff an der Anode mit Sauerstoff zu Wasser ist jedoch nicht vollständig, wodurch im Anodenabgas noch Restwasserstoff enthalten ist. Das Anodenabgas wird daher zur weiteren Verwendung für die Unterfeuerung des Synthesegaserzeugers benutzt, in welchem in endothermer Reaktion Kohlenwasserstoffe zu  $H_2/CO$ -Synthesegas umgesetzt werden.

Zur Verwendung im MCFC-Verfahren kann das Kohlenmonoxid des Synthesegases durch Konvertierung in  $CO_2$  umgewandelt werden. Wird dagegen eine Anordnung des Zelltyps Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) verwendet, ist keine derartige Konditionierung notwendig, da das Kohlenmonoxid in den Brennstoffzellen selbst konvertiert und gebildetes Kohlendioxid mit dem Anodenabgas abgegeben wird.

Ein weiterer bekannter Zelltyp betrifft Brennstoffzellen mit interner Reformierung. Auf dem "International Seminar, The Netherlands" vom 26. bis 29. Oktober 1987, wurde von K. Kishida et al ein Verfahren mit interner Reformierung vorgestellt, unter dem Titel "Evaluation of Internal-Reforming Molten Carbonate Fuel Cell for on-site application". Brennstoffzellen mit interner Reformierung werden mit gebundenem Wasserstoff, d.h. in Form von Kohlenwasserstoffen, beschickt. So wird beispielsweise vorgereinigtes Erdgas eingesetzt, woraus die Brennstoffzellen unter Ausnutzung der in der Zelle entstehenden Umsatzwärme und des Wasserdampfes den notwendigen Wasserstoff selbst produzieren. Auch bei Brennstoffzellen dieses Typs ist im Anodenabgas überschüssiger Wasserstoff vorhanden, so daß das Anodenabgas häufig zur Erzeugung von Prozeßdampf verbrannt wird.

Die vorgenannte Behandlung des Anodenabgases, einmal zu Unterfeuerungszwecken für den Synthesegaserzeuger und einmal zur Erzeugung von Prozeßdampf, stellt eine unzureichende Nutzung des Energieinhalts des darin enthaltenen Wasserstoffes dar.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Anodenabgas energetisch günstiger zu verwerten, als dies im aufgezeigten Stand der Technik bisher vorgesehen ist.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, dadurch, daß das Wasserstoff und Kohlendioxid enthaltende Anodenabgas in wenigstens einer Stufe aufbereitet und in Teilströ-

me zerlegt wird, von denen wenigstens einer mindestens teilweise zur Anode rezykliert wird und gegebenenfalls ein weiterer Teil zur Kathode zurückgeführt wird.

Das Anodenabgas, welches in nicht unbeträchtlichem Maße Wasserstoff enthält, wird nach dem erfindungsge-  
mäßigen Verfahren durch geeignete Maßnahmen aufbereitet und aufgetrennt, wobei für die Brennstoffzelle verwertbare Komponenten zurückgeführt werden.

Insbesondere gilt dies für den im Anodenabgas enthaltenen Wasserstoff, der zur effektiven Energieausbeute abgetrennt und zur Anode rezykliert wird und nicht mehr wie bislang minderwertiger Energieerzeugung dient. Die Rückführung in der Brennstoffzelle nicht verbrauchten Wasserstoffs erbringt eine bessere Energieausbeute, trotz des Umstandes, daß das Anodenabgas aufbereitet wird.

Besonders günstig ist, den Wasserstoff mittels Druckwechseladsorption aus dem Anodengas abzutrennen.

Bei der Druckwechseladsorption wird das Anodenabgas, das bereits vorgereinigt sein kann, unter Druck über ein Adsorptionsmittel geleitet, welches bis auf Wasserstoff die übrigen Komponenten des Anodenabgasstromes zurückhält. Ist das Adsorptionsmittel beladen, wird es durch Druckabsenkung, gegebenenfalls unterstützt durch eine Spülung mit nichtadsorbierbarem Gas, regeneriert. Um einen konstanten Strom an gereinigtem, zu rezyklierendem Wasserstoff zu gewährleisten, kommen zwei oder mehrere parallel geschaltete Adsorber zum Einsatz, von denen jeweils mindestens einer in Adsorption ist.

Die Erfindung vorteilhaft ausgestaltend wird ebenfalls Kohlendioxid aus dem Anodenabgas abgetrennt und zur Kathode zurückgeführt.

Diese Ausgestaltung ist für den Betrieb von MCFC-Anlagen vorgesehen. Wie aus dem Stand der Technik bekannt, dient das Kohlendioxid dem Sauerstofftransport durch die Karbonatschmelze zur Anode, wo aus den  $CO_3^{2-}$ -Ionen wieder  $CO_2$ -Moleküle zurückgebildet werden, die neben Wasserstoff mit dem Anodenabgas abgezogen werden. Da der Kathode einer Brennstoffzelle durch den internen Verbrauch ständig Kohlendioxid zugeführt werden muß, ist von Vorteil diese Zufuhr durch einen  $CO_2$ -Kreislauf über das Anodenabgas zu unterstützen.

Für den Betrieb einer SOFC-Anlage hingegen ist keine Kohlendioxidrückführung erforderlich, so daß das Kohlendioxid mit dem bei der Wasserstoffabtrennung entstehenden Restgas verworfen wird.

Die Erfindung weiterbildend wird das Kohlendioxid mittels Druckwechseladsorption oder Wäsche aus dem Anodenabgas abgetrennt.

Beide Abtrennverfahren sind als äquivalent anzusehen.

So kann die Druckwechseladsorption gleichzeitig zur Gewinnung von Wasserstoff, als nichtadsorbierter Komponente, und von Kohlendioxid, als adsorbierter Komponente, dienen. Das Kohlendioxid wird dabei während des Regeneriervorganges des Adsorptionsmittels gewonnen. Wird das Kohlendioxid mittels Wäsche aus dem Anodenabgas abgetrennt, empfiehlt sich die Wäsche vor der Wasserstoffabtrennung mittels Druckwechseladsorption durchzuführen. So muß der Wasserstoff nur noch von den nicht ausgewaschenen Komponenten befreit werden, was zu einer Verringerung der Größe der Adsorberstation führt. Der Einsatz einer Wäsche zur Kohlendioxidabtrennung ist daher von besonderem Vorteil bei Anodenabgasen hohen  $CO_2$ -Gehalts. Das Kohlendioxid wird in der Wäsche vom Waschmittel

absorbiert und bei der Regenerierung des beladenen Waschmittels gewonnen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Aufbereitung des Anodenabgases ist nicht nur auf MCFC- und SOFC-Anlagen beschränkt, die das Wasserstoffbrenn- gas über einen Synthesegaserzeuger erhalten, sondern kann vorteilhaft bei Brennstoffzellenanlagen eingesetzt werden, denen der Wasserstoff in gebundener Form zu- geführt wird.

Dabei handelt es sich um Anlagen mit sogenannter 10 interner Reformierung, deren Kohlenwasserstoffein- satzstrom der rezyklierte Wasserstoff und gegebenen- falls dem Sauerstoffeinsatzstrom das Kohlendioxid zuge- mischt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden 15 anhand der schematischen Figur beispielhaft beschrie- ben. Der Anschaulichkeit halber ist dabei nur eine Brennstoffzelle dargestellt.

Ein Erdgaseinsatzstrom 1 wird einer Entschwefelung 20 *E* und einem Synthesegaserzeuger *S* zugeleitet, in wel- chem die Kohlenwasserstoffe zu einem  $H_2/CO_2$ -Synthe- segas umgesetzt werden. Dieses Wasserstoffgas 3 kann bei Bedarf mit Wasserdampf 2 versetzt werden. Nach Anwärmung in Wärmetauscher *E* 1 auf die Betriebstem- peratur der Brennstoffzelle wird der Strom der Anoden- 25 seite *A* zugeführt. In diesem speziellen Beispiel handelt es sich um eine Brennstoffzelle mit Karbonatschmelze, in welcher der Sauerstoff für die Wasserstoffumsetzung in Form von  $CO_3^{2-}$ -Ionen transportiert wird. Dazu wird ein Sauerstoffeinsatzstrom 4, d.h. Luft oder sauerstoff- 30 angereicherte Luft, dem Kohlendioxid zugesetzt wurde, in Verdichter *V* 1 auf den Arbeitsdruck der Brennstoff- zelle verdichtet und in Wärmetauscher *E* 2 auf Betriebs- temperatur erwärmt der Kathodenseite der Brennstoff- zelle zugeleitet. An der Kathode bilden sich  $CO_3^{2-}$ -Ionen, 35 die durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren und dort mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlendi- oxid und Wasser umgesetzt werden.

Überschüssiger Sauerstoff und Kohlendioxid auf der 40 Kathodenseite werden mit dem Kathodenabgas 5 ent- fernt. An der Anodenseite tritt wiederum ein Anodenab- gas 6 auf, welches neben Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser weitere Komponenten enthält, die mit dem Wasserstoffeinsatzstrom eingebracht wurden. Nach Abkühlung des Anodenabgases in Wärmetauscher *E* 3 45 wird in Abscheider *D* das Wasser abgetrennt und abge- zogen 7. Das nun von Wasser weitgehend befreite Ano- denabgas 8 wird einer Wäsche *W* zur Kohlendioxidab- trennung unterzogen. Das verbleibende Wasserstoff enthaltende Gas 10 wird nach vorheriger Kompression 50 in Verdichter *V* 2 mittels Druckwechseladsorption in Adsorberstation *P* in einen Wasserstoffstrom 11 und ein Restgas 12 zerlegt. Der Wasserstoff-Recyclestrom 11 wird in zwei Teilströme aufgeteilt, wovon einer dem zu reformierenden Erdgaseinsatzstrom 1 und einer dem 55 Wasserstoff-Synthesegas 3 zugesetzt wird. Die Zumi- schung kann jedoch wahlweise (hier nicht dargestellt) ebenso vollständig vor der Entschwefelung *E* erfolgen. Die bei der Regeneration *R* des Waschmittels der Koh- lendioxidwäsche anfallende Kohlendioxidfraktion 9 60 wird vorteilhaft dem Sauerstoffeinsatzstrom 4 vor der Verdichtung *V* 1 zugemischt und zur Kathodenseite zu- rückgeführt.

Für den Betrieb einer SOFC-Anlage würde keine Zu- mischung der Fraktion 9 zu dem Sauerstoffeinsatzstrom 65 erfolgen.

Ebenso kann bei Zellen mit interner Reformierung der Synthesegaserzeuger *S* entfallen. Der Wasserdampf

2 wie der Wasserstoffrecyclestrom 11 würden dem Erd- gaseinsatzstrom 1 zugemischt und nach dessen Anwär- mung auf Brennstoffzellenbetriebstemperatur der Ano- denseite *A* zugeleitet.

5 Mit der erfindungsgemäßen Ausführung entspre- chend der Figur läßt sich ein Gesamtwirkungsgrad der Anlage von ca. 70% erreichen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb von Hochtemperatur- Brennstoffzellen, wobei kathodenseitig zugeführter Sauerstoff mit Wasserstoff an der Anode unter Energiegewinnung zu Wasser umgesetzt wird, da- durch gekennzeichnet, daß das Wasserstoff und Kohlendioxid enthaltende Anodenabgas in wenig- stens einer Stufe aufbereitet und in Teilströme zer- legt wird, von denen wenigstens einer mindestens teilweise zur Anode rezykliert wird und gegebe- nenfalls ein weiterer Teil zur Kathode zurückge- führt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- zeichnet, daß aus dem Anodenabgas der darin ent- haltene Wasserstoff abgetrennt und zur Anode re- zykliert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- zeichnet, daß der Wasserstoff mittels Druckwech- seladsorption aus dem Anodenabgas abgetrennt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlendioxid aus dem Ano- denabgas abgetrennt und zur Kathode zurückge- führt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $CO_2$  mittels Druckwechselad- sorption oder Wäsche aus dem Anodenabgas abge- trennt wird.
6. Anwendung des Verfahrens nach einem der An- sprüche 1 bis 5 für den Betrieb von Brennstoffzel- len denen Wasserstoff in gebundener Form zuge- führt wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

